

PAT-NO: JP359117074A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59117074 A
TITLE: ACID-ELECTROLYTE-TYPE METHANOL-AIR FUEL CELL
PUBN-DATE: July 6, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KAWANA, HIDEJIRO	
HORIBA, TATSUO	
IWAMOTO, KAZUO	
KITAMI, NORIKO	
KUMAGAI, TERUO	
TAKEUCHI, SEIJI	
KAMO, YUICHI	
TAMURA, KOKI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HITACHI LTD	N/A

APPL-NO: JP57225902
APPL-DATE: December 24, 1982

INT-CL (IPC): H01M008/02 , H01M008/04

US-CL-CURRENT: 429/46

ABSTRACT:

PURPOSE: To increase the performance of an acid-electrolyte-type methanol- air fuel cell by using a cation exchange membrane having a water content of within a specified range, adjusting the amount of air to be specified times as large as the theoretical amount of air necessary for chemical reaction in the cathode and making the cathode-side surface of

the cation exchange membrane wet.

CONSTITUTION: A cation exchange membrane 1 placed between an anode 3 and a cathode 2, has a water content of 25 ~ 50%. The amount of air supplied to an air chamber 4 is adjusted to 2 ~ 50 times as large as the theoretical amount of air necessary for chemical reaction in the cathode 2. In addition the surface of the cation exchange membrane 1 touching the cathode 2 is made wet. As a result, the rate of surface area increase of the cation exchange membrane due to its moistening can be restricted to below 3% and the resistance of the membrane can be restricted to below $0.7\Omega\text{cm}^2$, thereby increasing the voltage of the fuel cell. Consequently, excessive increase in the temperature of the fuel cell can be suppressed and its performance can be increased.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—117074

⑤ Int. Cl.³
H 01 M 8/02
8/04

識別記号

庁内整理番号
M 7268—5H
J 7268—5H

④ 公開 昭和59年(1984)7月6日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

③ 酸性電解液型メタノール・空気燃料電池

① 特 願 昭57—225902

② 出 願 昭57(1982)12月24日

⑦ 発 明 者 川名秀治郎

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑦ 発 明 者 堀場達雄

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑦ 発 明 者 岩本一男

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑦ 発 明 者 北見訓子

⑦ 発 明 者 熊谷輝夫

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑦ 発 明 者 武内澁士

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑩ 出 願 人 株式会社日立製作所
東京都千代田区丸の内1丁目5
番1号

⑭ 代 理 人 弁理士 高橋明夫

最終頁に続く

明 細 書

発明の名称 酸性電解液型メタノール・空気燃
料電池

特許請求の範囲

1. カソードとアノードの間に陽イオン交換膜を有する酸性電解液型メタノール・空気燃料電池において、前記陽イオン交換膜として含水率が25～50%のものを使用し、かつ、空気室へ供給する空気量を前記カソードにおける化学反応に必要なとする理論空気量の2～50倍として前記陽イオン交換膜の前記カソードに接する側を湿润状態にする構成としたことを特徴とする酸性電解液型メタノール・空気燃料電池。

2. 前記陽イオン交換膜は、メタノール透過係数が $1 \times 10^{-8} \text{ mol} / (\text{mol} / \text{L}) \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^2$ 以下である特許請求の範囲第1項記載の酸性電解液型メタノール・空気燃料電池。

発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は酸性電解液型メタノール・空気燃料電

池に係り、特にカソードとアノードの間に陽イオン交換膜を有する酸性電解液型メタノール・空気燃料電池の改良に関するものである。

〔従来技術〕

酸性電解液型メタノール・空気燃料電池に関する研究報告は1960年代よりいくつか発表されており、そのうち、Ciprios の報告 (The Methanol-Air Fuel Cell Battery, IECEC, pp 9~14, 1966) が電池作製および運転結果の報告例として代表的なものである。この報告では、カソードとアノードの間の隔膜として陽イオン交換膜 (商品名 P-1010) を使用している。ところで、Ciprios は陽イオン交換膜の特性と電池性能との関係については何ら言及しておらず、陽イオン交換膜の開発、改良は行っていないものと思われる。既存の陽イオン交換膜は、食塩電解用隔膜として開発されたもので、メタノール・空気燃料電池用隔膜としての十分な特性を有しているとはいえない。また、望ましい特性については明らかにされていないのが現状であ

る。

〔発明の目的〕

本発明は上記に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、電池性能を高めることができる陽イオン交換膜を備えた酸性電解液型メタノール・空気燃料電池を提供することにある。

〔発明の概要〕

本発明は、電池電圧を低下させる原因としては、

- (イ) 陽イオン交換膜の透水量以上に空気室からの水蒸気量が多いため、陽イオン交換膜のカソード（空気極）側の界面が乾燥し、電気抵抗が増加すること。
- (ロ) カソードとアノード（メタノール極）との間の陽イオン交換膜が膨潤するため、この膜にしわが寄り、しわに気泡がたまって電気抵抗が増加すること。
- (ハ) 陽イオン交換膜自体に電気抵抗がある。
- (ニ) メタノールが陽イオン交換膜を透過してカソード上で酸素と直接反応するためカソード電位が劣化すること。

透過量を規定したものを用い、空気室に供給する空気量を適切にして陽イオン交換膜を湿潤状態で作動させるようにした。

以下本発明を第1図、第2図に示した実施例および第3図～第13図を用いて詳細に説明する。

第1図は本発明の酸性電解液型メタノール・空気燃料電池の一実施例を示す概略構成図である。1は陽イオン交換膜（以下隔膜という）で、隔膜1はカソード（空気極）2とアノード（メタノール極）3との間に位置しており、カソード2とアノード3とを分離している。4は空気室、5はメタノール室、6はアノライツ、7は空気入口、8は空気出口、9はメタノール入口、10は炭酸ガス出口である。

第2図は本発明の燃料電池の要部の具体的構成の一実施例を示す斜視図で、第1図と同一部分は同じ符号で示してある。11は炭素板に空気室4を彫り込んだカソード集電板で、これはカソード2に密着している。12は炭素板にメタノール室5を彫り込んだアノード集電板で、これはアノ

ード 上記(イ)の現象によりメタノールが持つている化学エネルギーの電気エネルギーへの変換効率が低下すること。

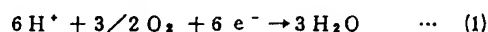
などがあることを見いだしなされたもので、陽イオン交換膜として含水率が25～50%のものを使用し、かつ、空気室へ供給する空気量をカソードにおける化学反応に必要とする理論空気量の2～50倍として上記陽イオン交換膜の上記カソードに接する側を湿潤状態にする構成としたことを特徴としている。

〔発明の実施例〕

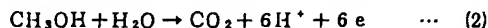
本発明は、陽イオン交換膜のカソードに接する側が湿潤状態にあると電池性能が向上し、乾燥すると電池性能が低下することを見だし、陽イオン交換膜が乾燥しない条件を明確にして、その条件で燃料電池を運転する構成としたものである。すなわち、陽イオン交換膜の片面が乾燥すると、イオン伝導性が悪化し、電気抵抗が増大して電池性能が低下するとともに、発熱のため陽イオン交換膜が劣化するので、陽イオン交換膜としては水

ド3に密着している。電気エネルギーはカソード集電端子13とアノード集電端子14とからとり出される。

カソード2では隔膜1を透過した水素イオンが酸素と反応して次式により水を生成する。



また、アノード3ではメタノールと水が反応して次式により炭酸ガスと水素イオンを生成する。



このとき発生する電子は外部回路を通つてカソード2に達し、電気エネルギーとして仕事をする。(1)式に示す反応に用いられる酸素は、空気入口7から空気として供給され、空気出口8から水蒸気を含んだ状態で排出される。メタノールはメタノール入口9からアノライツとして供給され、発生した炭酸ガスは炭酸ガス出口10から放出される。

第3図は陽イオン交換膜を透過する水素イオンによつて運ばれる水透過量と電流密度との関係線図である。ただし、電解質は3Mの硫酸である。これより、電流密度0～100mA/cm²の範囲

では、電気量 1 F (ファラデー) 当り 1 mol の水が運ばれることがわかる。

第 4 図は浸透により陽イオン交換膜を透過する水量の時間的変化を示す線図で、実効面積 9.62 cm^2 の場合である。a, b, c はそれぞれ異なる陽イオン交換膜の特性曲線で、これより隔膜の種類によつて水透過量が極端に異なることがわかる。

第 3 図、第 4 図から明らかなように、陽イオン交換膜を透過する水は、水素イオンの移動にともなつて透過するものと (電気浸透による水の透過) 浸透によつて透過するものとの 2 種類に分けられる。前者は、各種陽イオン交換膜について調査した結果、膜の種類によつてほとんど差がないことが明らかになつた。一方、後者は、膜の種類によつて大きく変化する。

隔膜の乾燥は、カソードに発生する水よりも空気室に供給される空気によつて運びさらされる水が多い場合に起こる。カソードに発生する水は、上記したように、浸透による透過水量 W_1 と電気浸透による透過水量 W_2 と (1) 式によつてカソードで

生成される水量 W_3 との総和で表わされる。すなわち、1 時間につき陽イオン交換膜 1 cm^2 当り空気室に発生する水量 Q は、

$$Q = W_1 + W_2 + W_3, \quad \dots (3)$$

で表わされ、 W_1 は膜の種類によつて異なるが、 W_2 , W_3 は膜の種類によらず、膜の電流密度に依存する。したがつて、電流密度を $i \text{ (mA/cm}^2\text{)}$ とすれば、(3) 式より、

$$Q = 3.4 \times 10^{-4} i + 6.7 \times 10^{-4} i + C \quad (\text{mL/hr} \cdot \text{cm}^2) \quad \dots (4)$$

ここに、 C : 水の浸透速度 ($\text{mL/hr} \cdot \text{cm}^2$) となり、 $C = 0.001 \text{ mL/hr} \cdot \text{cm}^2$ (陽イオン交換膜の種類によつて異なる) の場合、 $i = 40 \text{ mA/cm}^2$ においては $Q = 0.0414 \text{ mL/hr} \cdot \text{cm}^2$ 、 $i = 60 \text{ mA/cm}^2$ においては $Q = 0.0616 \text{ mL/hr} \cdot \text{cm}^2$ となる。また、 $C = 0.2 \text{ mL/hr} \cdot \text{cm}^2$ の場合は、上記の例ではそれぞれ $Q = 0.2404$ 、 $0.2606 \text{ mL/hr} \cdot \text{cm}^2$ となる。この水を空気室に供給した空気によつて電池外へ運び去るが、このとき空気によつて運び去られる水量 Q' は、1 hr, 1 cm^2

当り供給される空気量を V とすると、

$$Q' = \frac{P - P_0}{760} \times V \times \frac{18}{22.4} \times \frac{273}{273 + t} \quad \dots (5)$$

ここに、 P : 排出空気中の水蒸気圧 (mmHg)

P_0 : 供給空気中の水蒸気圧 (mmHg)

t : 供給空気の温度

で表わされる。いま、供給空気中の水蒸気圧を相対湿度で 80%、排出空気中の水蒸気圧を相当湿度で 90%、供給空気温度を 20°C として、排出空気温度を横軸に、(1) 式で示した化学反応で消費される酸素を供給するのに必要な空気量を単位としてその何倍の空気供給量かを縦軸にとつて陽イオン交換膜が乾燥しない空気量範囲を示すと第 5 図に示すようになる。ただし、d は $c = 0.001$ 、e は $c = 0.067$ 、f は $c = 0.2 \text{ (mL/hr} \cdot \text{cm}^2\text{)}$ の場合の限界曲線で、それぞれ斜線を引いてある部分が陽イオン交換膜が乾燥しない空気量範囲である。要するに、 $Q \geq Q'$ の場合は、陽イオン交換膜は乾燥しないが、 $Q < Q'$ の場合は、陽イオン交換膜が乾燥して電池性能が劣化する。そして、

曲線 a ~ f はそれぞれ $Q = Q'$ となることを表わしている。したがつて、 Q が大きいほど空気室へ供給する空気量を多くできるが、いずれの場合も、空気供給量の倍率が 50 倍以下なら乾燥しない。

一方、電池温度は電池性能に影響し、温度が高いほど電池性能が向上する。しかし、 70°C 以上ではメタノールの蒸気圧が無視できなくなり、また、耐硫酸性の点から電池温度は通常 70°C 以下、実用上は 60°C 前後とする。次に、この温度においての熱収支を計算してみる。ただし、電流密度 60 mA/cm^2 において 0.4 V の電池電圧とする。エネルギー効率は、 $(0.4/1.2 = 1/3)$ であり、残りの $2/3$ は熱となる。この熱量は $40 \text{ cal/hr} \cdot \text{cm}^2$ となり、この熱を系外に取り去らないと電池温度が上昇する。この熱量の半分、すなわち、 $20 \text{ cal/hr} \cdot \text{cm}^2$ は本体からの熱の放散によつて持ち去られる。したがつて、 $20 \text{ cal/hr} \cdot \text{cm}^2$ の熱量を空気室へ供給する空気て除去するようにすればよい。ところで、供給空気温度を 20°C 、排出空気温度を 60°C とすれば、空気の比熱は

1.01 J/g・deg であり、(1)式の化学反応に必要な空気量は $42 \text{ mol/hr} \cdot \text{cm}^2$ であるから、これによる除去熱量 J は、空気の密度が 1.2、熱の当量が 0.24 であるから、

$$J = \frac{42}{1000} \times 1.2 \times 0.24 \times 1.01 \times 40 = 0.49 (\text{cal/hr} \cdot \text{cm}^2)$$

となる。すなわち、理論空気量により $0.49 \text{ cal/hr} \cdot \text{cm}^2$ の熱量を持ち去ることができる。したがって、 $20 \text{ cal/hr} \cdot \text{cm}^2$ の熱量を取り去るには理論空気量の 40.8 倍の空気量が必要になる。実験によれば 50 倍以下の空気量で、60℃において電池の熱バランスをとることができた。

以上の説明から、空気供給量を理論空気量の 50 倍以下とすれば陽イオン交換膜が乾燥せず、また、熱バランスをとることも可能であることがわかる。

第 6 図は第 2 図の陽イオン交換膜 1 とカソード 2 およびアノード 3 との接触状態を示す断面図で、隔膜 1 は室温で保存されており、燃料電池として組み込まれてから電池運転条件で用いられる。こ

g 曲線は隔膜 1 の面積増加率が 2 % の場合、h 曲線はそれが 8 % の場合、i 曲線はそれが 10 % の場合を示す。第 8 図は隔膜 1 の面積増加率と電池電圧との関係を示した線図である。

隔膜 1 は乾燥時と比較して数 % から数十 % の水分を含んだ状態で使用され、含水率が低い隔膜では面積 1 cm^2 当りの抵抗 (単位 $\Omega \text{ cm}^2$) が高い傾向を示し、含水率が高い隔膜では面積増加率が大きい傾向を示す。陽イオン交換能を有する隔膜 1 はイオン交換基を保有しており、イオン交換基の増加によつて水系イオン導電性が高くなる。すなわち、電気抵抗が低下する。一方、イオン交換基には水分子が配位するため、イオン交換容量の増加にしたがつて水の含有率が増加する。第 9 図は隔膜 1 の含水率と面積増加率との関係を示した線図である。また、第 10 図は含水率と膜抵抗との関係を示した線図である。第 10 図から膜抵抗を $0.7 \Omega \text{ cm}^2$ 以下にするには、含水率が 25 % 以上のものにすればよいことがわかる。また、第 9 図から面積増加率を 3 % 以下に抑えるためには、含

の除電池温度は 60℃以上になる。そして希硫酸溶液中で運転されるため、隔膜 1 の面積は膨潤により増加する。また、室温から運転時の電池温度 (通常 60℃) まで温度上昇するので、面積はさらに増加する。すなわち、面積増加率は、

$$(\text{面積増加率}) = (\text{湿潤による面積増加率}) + (\text{温度上昇による面積増加率}) \dots\dots (6)$$

で示される。

なお、隔膜 1 を電池運転状態と同一アノライトで湿潤状態にしておき、その後燃料電池に組み込むようにすると、その後の面積増加率は温度上昇による面積増加率のみとなる。隔膜 1 はカソード 2 とアノード 3 によつて固定されるので、組み込み後隔膜 1 の面積が増加すると、力の逃げ場がないので、第 6 図に示すように、隔膜 1 がたわみ、しわを生じて、カソード 2 と隔膜 1 の間および隔膜 1 とアノード 3 の間に空隙 15 を生じ、電気抵抗が増加する。

第 7 図は電流密度と電池電圧との関係線図で、

水量が 50 % 以下のものにすればよいことがわかる。なお、含水率は次式で定義される。

$$\text{含水率} = \frac{(\text{膜の湿潤重量}) - (\text{膜の乾燥重量})}{(\text{膜の乾燥重量})} \times 100 (\%)$$

..... (7)

そこで、本発明に係る燃料電池においては、第 2 図の陽イオン交換膜 1 として含水率が 25 ~ 50 % のものを用い、湿潤による面積増加率が 3 % 以下となるようにし、かつ、膜抵抗が $0.7 \Omega \text{ cm}^2$ 以下になるようにした。面積増加率が 3 % 以下となるようにしたことにより、第 8 図からわかるように電池電圧が大きくなるようにすることができる。また、第 11 図は膜抵抗と電流電圧との関係を示した線図で、膜抵抗の減少にしたがつて電池電圧が大きくなるから、膜抵抗が $0.7 \Omega \text{ cm}^2$ 以下となるようにしたことによつても電池電圧が大きくなるようにすることができる。

さらに、空気室 4 に供給する空気量は、カソード 2 における(1)式で示す化学反応に必要とする理論空気量の 2 ~ 50 倍とした。これにより、第 5

図からわかるように隔膜1が乾燥することがなく、常に湿潤状態にあるようにすることができ、膜抵抗の低下をはかり、電池性能を向上できる。

なお、隔膜1が膜抵抗が $1 \Omega \text{ cm}^2$ の陽イオン交換膜である場合、電流密度 40 mA/cm^2 のときの膜抵抗による発熱は $0.052 \text{ cal/min} \cdot \text{cm}^2$ となり、隔膜1の比熱が水のそれと同じとすれば、 1 cm^2 当りの隔膜1の温度上昇は 2.6°C/min となる。そして膜温度が 60°C から 90°C に上昇する時間は約12分と計算される。ところで、実際の燃料電池においては、カソード2でのメタノールの直接酸化による温度上昇もあるので、これが加算されることはいうまでもない。そして熱放散は主として熱伝導によつて行われ、実際の温度上昇が決まり、 90°C まで15分で温度上昇する例もある。隔膜1は基体が高分子であり、また、イオン交換基も存在するので、 90°C 以上では性能が不安定となり、望ましくない。しかし、膜抵抗が $0.7 \Omega \text{ cm}^2$ 以下では、 80°C 以上には温度上昇しないことが実験的に確認され、膜抵抗が $0.7 \Omega \text{ cm}^2$ 以

下となるようにしたことにより、温度上昇の問題を解決することができる。

第12図はメタノール透過係数と電池電圧との関係を示す線図である。メタノール透過係数とは、メタノール濃度差 1 mol/L のときに隔膜の面積 1 cm^2 当り1分間に透過するメタノール量をモル(mol)単位で示したもので、メタノール透過係数の単位は $\text{mol}/(\text{mol/L}) \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^2$ で表わされる。そしてメタノールの隔膜1を通る透過量 Q_M は次式で示される。

$$Q_M = P \cdot S \cdot T \cdot \Delta C \quad \dots\dots (8)$$

ここに、P；メタノール透過係数

S；膜面積

T；経過時間

ΔC ；膜の両側のメタノール濃度差

したがって、メタノール透過係数Pが大きいほどメタノール透過量 Q_M が多くなり、第12図からわかるように、メタノール透過係数が 1×10^{-6} を境にして、メタノール透過係数が小さくなるにしたがい電池電圧が著しく向上する。また、

第13図はメタノール透過係数とメタノール利用効率との関係を示した線図で、第13図はメタノール透過係数が小さいほどメタノール利用効率が向上することを示している。

そこで、本発明においては、第2図の陽イオン交換膜1として含水率が25～50%であり、かつ、メタノール透過係数が $1 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{mol/L}) \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^2$ 以下であるものを用いて、電池電圧の向上とメタノール利用効率の向上をはかるようにした。

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明によれば、陽イオン交換膜の湿潤による面積増加率を3%以下、膜抵抗を $0.7 \Omega \text{ cm}^2$ 以下とすることができ、電池電圧が大きくなり、かつ、電池温度が過度に上昇しないようにでき、電池性能を高めることができるという効果がある。

図面の簡単な説明

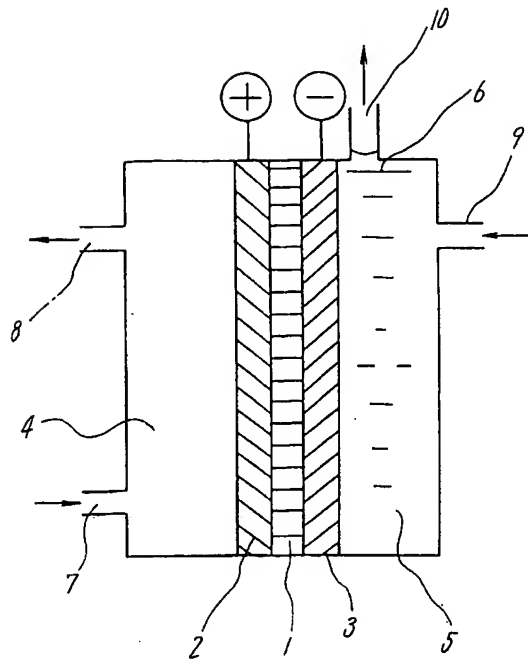
第1図は本発明の酸性電解液型メタノール・空気燃料電池の一実施例を示す概略構成図、第2図

は本発明の燃料電池の要部の具体的構成の一実施例を示す斜視図、第3図は電気浸透による水透過量の電流密度による変化を示す線図、第4図は浸透による水透過量の時間的変化を示す線図、第5図は隔膜が乾燥しない空気供給範囲を示す線図、第6図は第2図の隔膜とカソードおよびアノードとの接触状態を示す断面図、第7図は電流密度と電池電圧との関係線図、第8図は面積増加率と電池電圧との関係線図、第9図は隔膜の含水率と面積増加率との関係線図、第10図は隔膜の含水率と膜抵抗との関係線図、第11図は隔膜の膜抵抗と電池電圧との関係線図、第12図、第13図はそれぞれ隔膜のメタノール透過係数と電池電圧、メタノール利用効率との関係線図である。

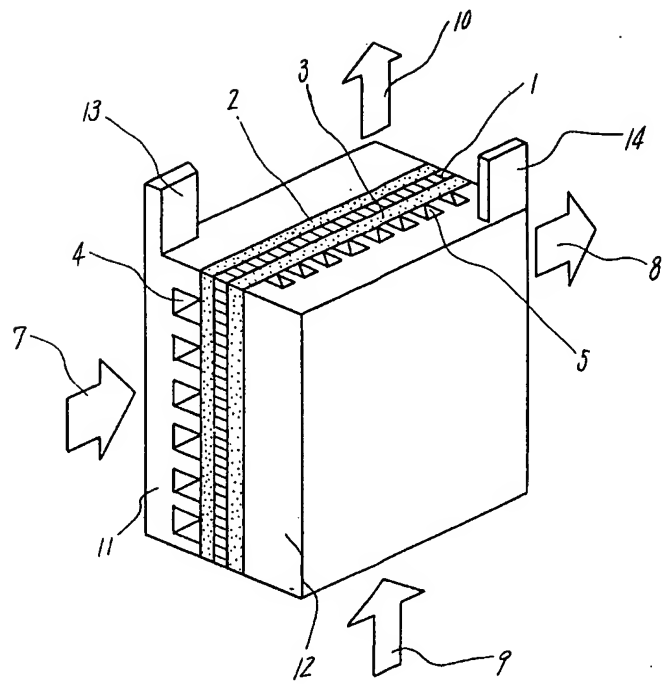
1…陽イオン交換膜(隔膜)、2…カソード(空気極)、3…アノード(メタノール極)、4…空気室、5…メタノール室。

代理人 弁理士 高橋明夫

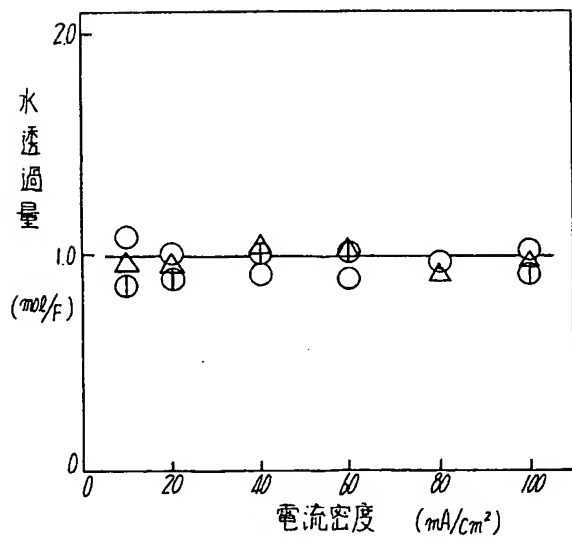
第 1 図



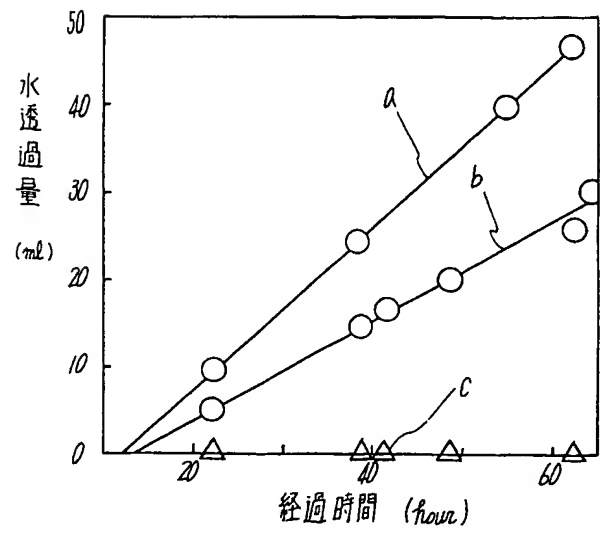
第 2 図



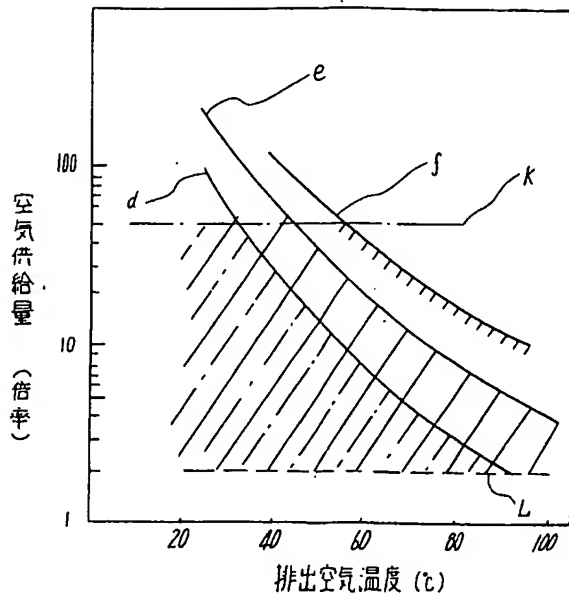
第 3 図



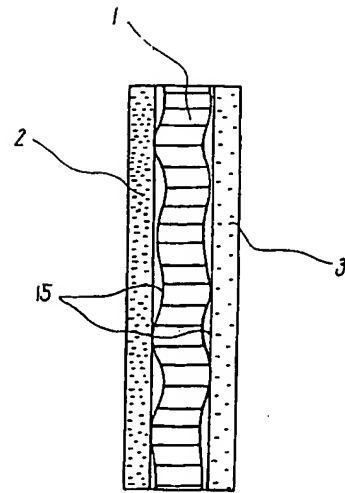
第 4 図



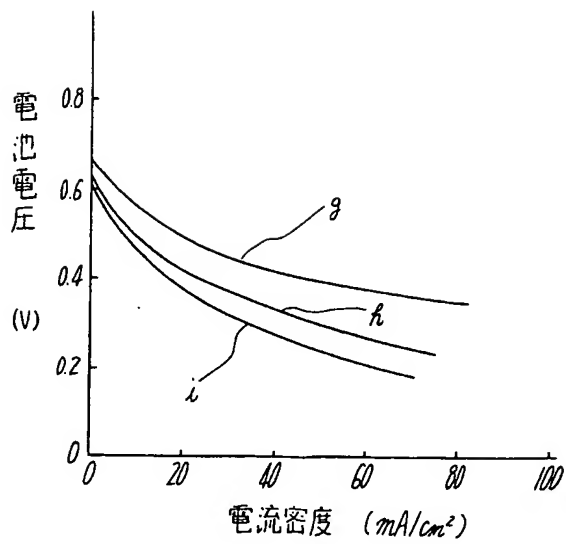
第5図



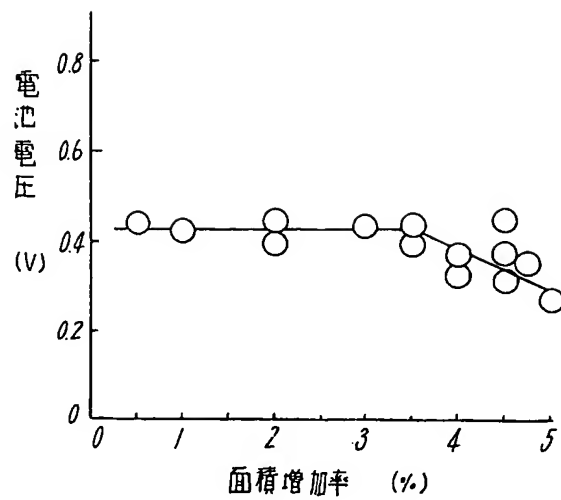
第6図



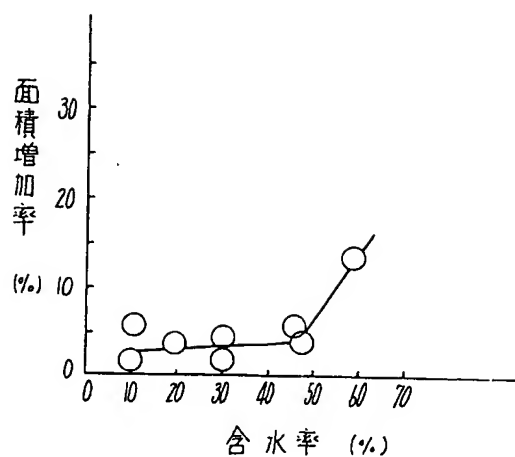
第7図



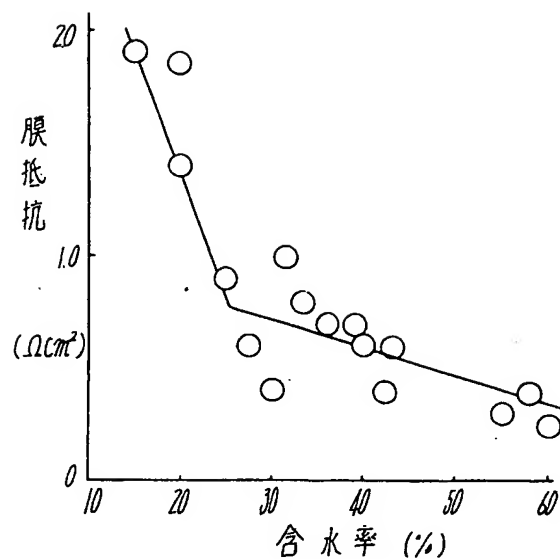
第8図



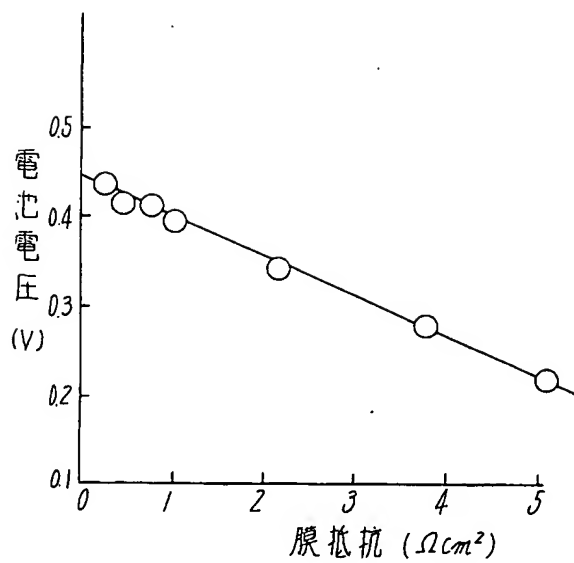
第 9 図



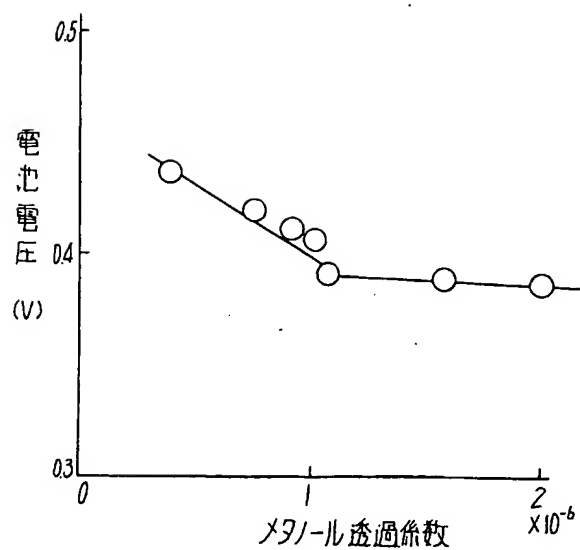
第 10 図



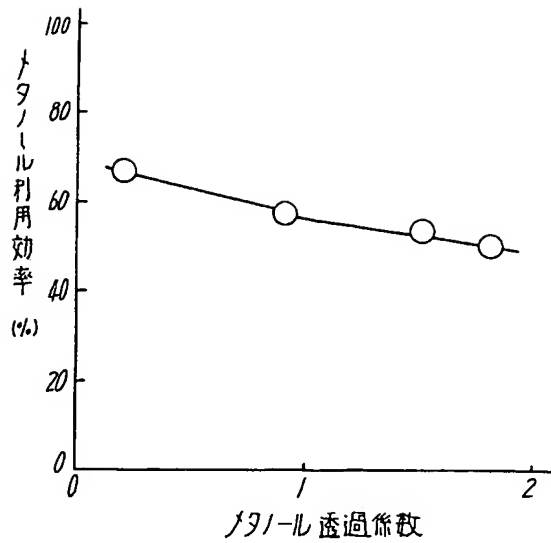
第 11 図



第 12 図



第 13 図



第 1 頁の続き

⑫発 明 者 加茂友一

日立市幸町 3 丁目 1 番 1 号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑬発 明 者 田村弘毅

日立市幸町 3 丁目 1 番 1 号株式
会社日立製作所日立研究所内